Beiträge

zur

Kenntniss der Pyrotritarsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

RUDOLF SERDA

aus Wadern.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel)

1889.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Fittig im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg angefertigt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für den mir so reichlich gewährten Rath und Beistand meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Bildungsweisen der Pyrotritarsäure.

Im Jahre 1866 erhielt Wislicenus[1] aus der Fabrik von Henner und Comp. in Wyl ein bei der Destillation der Weinsäure zwischen 170 und 210° übergegangenes Produkt zugesandt, welches eine hellbraune, ölige, mit Krystallnadeln durchsetzte Flüssigkeit vorstellte.

Das Oel bestand im Wesentlichen aus Brenztraubensäure und Brenzweinsäureanhydrid, während die nadelförmigen Krystalle als eine neue Säure erkannt wurden, deren Analyse die empirische Zusammensetzung $C^7H^8O^3$ ergab.

Von Wislicenus und Stadnicki selbst ausgeführte Destillationen reiner Weinsäure lieferten neben Brenzweinsäure, Brenztraubensäure und anderen bekannten Körpern dieselbe Säure. — Wislicenus gab der neuen Verbindung infolge ihrer Bildungsweise den Namen Pyrotritarsäure. — Sie ist gemäss den Untersuchungen von Böttinger[2] als ein aus der Weinsäure secundär gebildetes Produkt zu betrachten, da die Brenztraubensäure, welche aus der Weinsäure zuerst entsteht, beim Erhitzen für sich Pyrotritarsäure oder Uvinsäure, wie Böttinger die neue Säure nennt, zu liefern vermag. — Diese Uvinsäure erhielt Böttinger[3] zuerst, als er Brenztraubensäure mit zur vollständigen Sättigung

---

1 Annalen 146. 316.

2 Annalen 172. 258 und Annalen 188. 303.

3 Annalen 172. 241.

nicht genügenden Mengen von Barythydrat am Rückflusskühler erhitzte. — Er führte diesen zweiten Namen Uvinsäure in die Wissenschaft ein, da er die Identität der von ihm dargestellten Säure mit der Wislicenus'schen Pyrotritarsäure nicht erkannte.

Während diese beiden Bildungsweisen der Pyrotritarsäure der geringen Ausbeute wegen kaum als Darstellungsmethoden anwendbar erschienen, war eine später von Böttinger[1] angegebene Methode, ebenfalls von Brenztraubensäure ausgehend, von besseren Erfolgen begleitet. Er erhitzte, den bei der Perkin'schen Reaktion üblichen Bedingungen folgend, das Gemisch von 1. Gew. Brenztraubensäure, 1 Gew. trockenem essigsauren Natrium und 2 Gew. Essigsäureanhydrid drei Stunden auf 140° und kochte das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt, bei dem sich ein in Wasser unlösliches Oel befand, so lange mit Sodalösung, bis das Oel verschwunden war. Durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure erhielt er Uvinsäure in verhältnismässig grosser Menge, und zwar betrug die Ausbeute 20 Procent und darüber von der angewandten Brenztraubensäure.

Einige Jahre später gelangte Harrow[2] zu derselben Säure bei der Untersuchung der durch verdünnte Schwefelsäure erzeugten Spaltungsprodukte des von Rügheimer[3] dargestellten Diacetbernsteinsäureesters. Wurde dieser mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt, so war gleich eine beträchtliche Kohlensäureentwicklung wahrzunehmen. Nach ungefähr sechsstündigem Kochen schien die Reaktion beendet, und das Reaktionsprodukt bestand

---

[1] Berichte 13. 1969.
[2] Annalen 201. 145.
[3] Berichte 7. 892.

neben einem Oele aus einem krystallinischen Körper, der beim Erkalten der Flüssigkeit grösstenteils herauskrystallisirte. — Das Oel konnte leicht mit Wasserdämpfen überdestillirt werden, und die Untersuchung desselben ergab, dass es der Ester der von Wislicenus gefundenen Pyrotritarsäure war. — Aber auch das krystallinische Produkt stand in sehr naher Beziehung zur Pyrotritarsäure. War das Kochen des Diacetbernsteinsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure lange genug fortgesetzt worden, so war der krystallinische Körper ein einheitlicher, und zwar bestand er aus einer Säure $C^8H^8O^5$, welche beim Erhitzen für sich Kohlensäure abspaltete und in Pyrotritarsäure überging, wesshalb Harrow die neue Säure mit Carbopyrotritarsäure bezeichnete. — Ausser diesen beiden Produkten, dem Pyrotritarsäureäthylester und der Carbopyrotritarsäure konnte Harrow häufiger, und zwar jedesmal dann, wenn das Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure nicht zu lange andauerte, aus den krystallinischen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Produkten einen Körper abscheiden, der die Zusammensetzung $C^{10}H^{12}O^5$ besass und der saure Ester der Carbopyrotritarsäure war.

Der von Harrow angegebenen Reaktion in mancher Hinsicht ähnlich erscheinen zwei von Paal einerseits und von Knorr andererseits aufgefundene Darstellungsweisen von Derivaten der Pyrotritarsäure. — Während Paal von dem von Weltner[1] dargestellten Acetonylacetessigester ausging und so den Pyrotritarsäureester erhielt, gelangte Knorr durch Zersetzung des Diacetbernsteinsäureesters zu analogen Verbindungen. Wird der Acetonylacetessigester mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure eine kurze Zeit stehen gelassen, dann die Flüssigkeit mit Wasser ver-

[1] Berichte 17. 2765.

dünnt und dieselbe der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, so geht mit diesen ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches identisch mit dem von Harrow erhaltenen Aethylester der Pyrotritarsäure ist.

Es war anzunehmen, dass der Diacetbernsteinsäureester, welcher doch dem Acetonylacetessigester so nahe steht, eine ähnliche Condensation wie dieser erfahre, was auch durch die von Knorr[1] angestellten Versuche bestätigt wurde. — Wird Diacetbernsteinsäureester einige Zeit auf 200° erhitzt, so geht er unter Alkoholaustritt in den sauren Ester der Carbopyrotritarsäure über, den schon Harrow bei seinen Untersuchungen erhalten, aber nicht richtig gedeutet hatte. Denselben Ester erhielt Knorr, indem er analog der von Paal mit Acetonylacetessigester ausgeführten Reaktion den Diacetbernsteinsäureester in der Kälte mit concentrirter Salzsäure behandelte, während beim Kochen des Diacetbernsteinsäureesters mit concentrirter Salzsäure eine einfache Wasserabspaltung stattfindet und der neutrale Ester der Carbopyrotritarsäure resultirt.

Ebenso bewirken concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure eine einfache Wasserabspaltung im Diacetbernsteinsäureester. In concentrirte Schwefelsäure eingetragen, löst sich dieser klar auf. Nach mehrstündigem Stehen und nunmehrigem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich ein Oel ab, das, entwässert, bald den constanten Siedepunkt von 275,5° zeigt, und welches den Carbopyrotritarsäurediäthylester vorstellt, der sich mit alkoholischem Kali sehr leicht verseifen lässt.

Von grosser Bedeutung war es, als es 1885 Fittig gelang, durch eine neue Synthese die Pyrotritarsäure zu erhalten, nicht nur deshalb von grosser Bedeutung, weil die

---

[1] Berichte 17. 2863.

Fittig'sche Synthese sich als eine allgemeine Methode herausstellte, die einzelnen Glieder der Pyrotritarsäurereihe darzustellen, sondern auch desshalb, weil sie für die Aufklärung der Constitution willkommenes Beweismaterial lieferte.

Erhitzt man Acetessigester, bernsteinsaures Natrium und Essigsäureanhydrid im Verhältnisse gleicher Moleküle ca. 10 Stunden auf dem Wasserbade, extrahirt das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt mit Aether, so erhält man nach dem Abdestilliren des letzteren eine dunkelbraune, stark sauer reagirende Flüssigkeit. Zur Entfernung von unzersetztem Acetessigester und bei der Reaktion gebildetem Essigäther wird, nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt. Das gebildete Natriumsalz wird mit Salzsäure zersetzt und aus der salzsauren Lösung die freigemachte Säure mit Aether extrahirt. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibt in guter Ausbeute eine bei $75^1/_2$ bis 76^0 schmelzende Verbindung $C^{10}H^{12}O^5$, welche der saure Ester einer mit der Carbopyrotritarsäure isomeren zweibasischen Säure $C^8H^8O^5$ ist. Diese von Fittig mit dem Namen Methronsäure belegte Säure theilt nun mit der Carbopyrotritarsäure die Eigenschaft, unter Kohlensäureabspaltung in die einbasische Pyrotritarsäure überzugehen.

Wie schon erwähnt, ist die von Fittig gefundene Reaktion einer Verallgemeinerung fähig. Wendet man statt des bernsteinsauren Natriums das brenzweinsaure Salz an, so gelangt man schliesslich, den oben besprochenen Vorgängen analog, zu einer Methylpyrotritarsäure.

Von den zur Darstellung der Pyrotritarsäure eben angeführten Methoden dürfte wohl mit Rücksicht auf Billigkeit des Materials und Zeitaufwand die von Böttinger, Berichte 13, 1969 angegebene als die vortheilhafteste erscheinen.

Die mir zu meinen Versuchen nöthige Säure stellte ich mir indess dar durch Combination der von Harrow

und Knorr angegebenen Darstellungsweisen, da ich im Verlaufe meiner Arbeit zu einigen Derivaten der Pyrotritarsäure gelangte, die sich aus der Carbopyrotritarsäure leichter darstellen liessen als aus der Pyrotritarsäure selbst.

Ich habe nun gefunden, dass bei der von Knorr angegebenen Methode, welche durch Zersetzung des Diacetbernsteinsäureesters mit concentrirter Schwefelsäure zur Carbopyrotritarsäure führte, die Ausbeute eine ganz wesentliche Funktion der Versuchsbedingungen ist, und halte ich es desshalb für angezeigt, die von mir nach mehreren Versuchen als zweckdienlichst erkannten Bedingungen zur Darstellung der Carbopyrotritarsäure anzugeben.

Vorerst möchte ich noch erwähnen, dass ich mich bei der Gewinnung des erforderlichen Diacetbernsteinsäureesters streng nach den ausführlichen Angaben Harrow's richtete, die sehr gute Ausbeute ermöglichen.

Darstellung der Carbopyrotritarsäure.

In einem ca. 250 ccm fassenden Cylinder trug ich in 60 gr reiner concentrirter Schwefelsäure allmählich 40 gr gepulverten Diacetbernsteinsäureester ein, welcher sich in der Schwefelsäure klar auflöste. Nach fünf- bis sechsstündigem Stehen dieser Flüssigkeit setzte ich unter Umrühren Eisstückchen zu derselben, bis sich der aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Wasserentziehung gebildete Carbopyrotritarsäurediäthylester an der Oberfläche abgeschieden hatte. Nachdem die untere Schicht vollständig klar geworden, was nach zwei bis drei Stunden der Fall war, wurde das Oel abgehoben, die geringe in der verdünnten Schwefelsäure noch enthaltene Menge desselben mit Aether extrahirt und das erhaltene Produkt direkt mit alkoholischem Kali verseift. Die Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali ging schon

in der Kälte theilweise vor sich. Nach halbstündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol möglichst vollständig abdestillirt, die rückständige Masse in Wasser gelöst und aus dieser Lösung mit Salzsäure die Carbopyrotritarsäure gefällt. Die von der Mutterlauge befreite Säure wurde durch einmaliges Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle rein erhalten. Sie zeigte dann den von Harrow und Knorr für die Carbopyrotritarsäure angegebenen Schmelzpunkt von 230°.

Destillation der Carbopyrotritarsäure.

Bei der trockenen Destillation zerfällt nach Harrow die Carbopyrotritarsäure glatt in Kohlensäure und Pyrotritarsäure.

Bei der von mir ausgeführten Destillation konnte ich nachweisen, dass diese Zersetzung nicht so glatt verläuft, sondern dass neben der Pyrotritarsäure und Kohlensäure gleichzeitig Wasser und zwei bisher unbekannte neutrale Körper entstehen.

Die Art und Weise der Zersetzung der Carbopyrotritarsäure lässt sich durch folgende Reaktionsgleichungen veranschaulichen:

I $C^8H^8O^5 = CO^2 + C^7H^8O^3$
Carbopyrotritarsäure — Pyrotritarsäure

II $C^8H^8O^5 = 2\,CO^2 + C^6H^8O$

III $C^8H^8O^5 = CO^2 + H^2O + C^7H^6O^2$

Zu demselben Resultat gelangten gleichzeitig mit mir Paal und Dietrich, welche auf Grund ihrer Anschauungsweise über die Constitution der Pyrotritarsäure den Körper C^6H^8O als Dimethylfurfuran bezeichneten, während sie dem aus der Carbopyrotritarsäure durch Abspaltung von 1 Molekül Kohlensäure und Austritt von 1 Molekül Wasser ent-

stehenden Körper $C^7H^6O^2$ den Namen Uvinon gaben. Ich trage kein Bedenken, den letzteren Namen beizubehalten, da ja durch ihn irgend eine Constitution nicht ausgedrückt ist; hingegen muss ich, da ich den von Paal über diesen Gegenstand ausgesprochenen theoretischen Ansichten nicht huldigen kann, für den Körper C^6H^8O die Bezeichnung Dimethylfurfuran verwerfen, und will ich ihn, den von Fittig gegebenen Erklärungen folgend, Methyltetrylon nennen.

Was nun die Art und Weise der Ausführung der Destillation anbelangt, so bediente ich mich bei derselben einer knieförmig gebogenen, ca. 35 cm langen und 2,5 cm weiten Röhre, die mit einem in Eiswasser stehenden U-Rohr in Verbindung stand. Um jeden Verlust zu vermeiden, verband ich dann schliesslich dieses U-Rohr noch mit einem Rückflusskühler.

Es wurden jedesmal 20 gr Carbopyrotritarsäure der Destillation unterworfen.

Sobald die Säure geschmolzen war, begann auch schon unter beträchtlicher Kohlensäureentwicklung ihre Zersetzung, wobei eine Braunfärbung des Zersetzungsproduktes zu constatiren war. — In dem kühlen Theil der Röhre sammelte sich ein schwach gelb gefärbtes Sublimat an, während in das U-Rohr eine vollkommen wasserhelle Flüssigkeit überdestillirte. Nach beendigter Destillation wurde durch schwaches Erhitzen der ganzen Röhre die gebildete Flüssigkeit vollständig in die Vorlage übergetrieben.

Das feste Destillationsprodukt, welches nach Harrow's Angabe nur Pyrotritarsäure sein sollte, wurde nun der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei sich zeigte dass ein beträchtlicher Theil dieses Produktes mit Wasser, nicht flüchtig war. — Dieser nicht flüchtige Körper, der grösstentheils aus dem oben erwähnten Uvinon bestand, soll später besprochen werden.

Die mit dem Wasser übergegangene Säure erschien vollkommen weiss, und die Bestimmung ihres Schmelzpunktes ergab, dass sie reine Pyrotritarsäure war. Ich werde nun im Folgenden der Reihe nach die Eigenschaften und Reaktionen der bei der Destillation der Carbopyrotritarsäure entstehenden drei Körper, der Pyrotritarsäure, des Methyltetrylons und des Uvinons angeben.

Pyrotritarsäure.

Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Pyrotritarsäure stellt kleine glasglänzende Krystalle vor, deren Schmelzpunkt von den verschiedenen Darstellern nicht immer übereinstimmend angegeben wird, und zwar schwankt derselbe, den Angaben nach, zwischen 133 und 137°. Bei der von mir dargestellten Säure beobachtete ich regelmässig den constanten Schmelzpunkt von 134,5°.

Die Pyrotritarsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, während sie sich in ungefähr 400 Theilen siedendem Wasser löst. Von Alkohol und Aether wird sie sehr leicht aufgenommen, und gelingt es aus letzterem Lösungsmittel besonders schöne, flächenreiche, prismatisch ausgebildete Krystalle zu erhalten.

Schon etwas über 100° beginnt sie zu sublimiren und wird so in Krystallen erhalten, welche den durch Krystallisation aus heissem Wasser erhaltenen gleichen.

Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Eine zur Erkennung sehr charakteristische Reaktion ist von Böttinger und etwas modificirt von Harrow angegeben worden. Wenn man eine Spur Pyrotritarsäure mit concentrirter Schwefelsäure schwach erwärmt, so erhält man eine schön kirschrothe Farbe, welche allmählich wieder verblasst.

Harrow giebt an, dass man diese Farbenreaktion am

besten erhalte, wenn man einige Körnchen der Säure zuerst mit zwei Tropfen rauchender Salzsäure und hierauf mit etwa sechs Tropfen concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt.

Die Pyrotritarsäure ist einbasisch und liefert gut charakterisirte Salze, welche von Harrow, Böttinger, v. Eynern und P. Feist untersucht worden sind.

Das Baryumsalz, welches mit 4 Molekülen Krystallwasser krystallisirt, wurde in äusserst charakteristischen, glänzenden Blättchen erhalten. — Das Calciumsalz existirt in zwei Modificationen, indem es einmal mit zwei, das andere Mal mit vier Molekülen Wasser krystallisirt.

Das pyrotritarsaure Silber wurde von Harrow aus dem Natriumsalz und von v. Eynern aus dem Calciumsalz als ein in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag erhalten, welcher aus heissem Wasser in Form kleiner Nadeln krystallisirt.

Der Aethylester der Pyrotritarsäure entsteht, wie schon früher erwähnt, durch Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure sowie durch Erwärmen von Acetonylacetessigester mit rauchender Salzsäure. Ausserdem hat Harrow den Aether erhalten durch Umsetzung zwischen äquivalenten Mengen von pyrotritarsaurem Silber und Jodäthyl, während Böttinger den Ester auf diese Weise nicht erhalten konnte. — Eine von mir benutzte Methode zur Darstellung des Esters, dessen ich bei meinen Untersuchungen benöthigte, ermöglichte quantitative Ausbeute. Es wurde eine alkoholische Lösung von 10 gr Pyrotritarsäure in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nachdem das Reaktionsprodukt einige Stunden in der Kälte gestanden, wurde dasselbe auf dem Wasserbade so lange am Rückflusskühler erhitzt, als noch Salzsäuredämpfe entwichen. Alsdann wurde der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, und der Destillationsrückstand, nachdem er mit kohlensaurem

Natron alkalisch gemacht war, mit Aether extrahirt. Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand mit Chlorcalcium getrocknet und dann fraktionirt. Schon bei der zweiten Destillation ging der grösste Theil bei 208° über, während nur geringe Mengen Vor- und Nachlauf aufgefangen zu werden brauchten. Ich erhielt auf diese Weise gegen 11 gr Pyrotritarsäureester. Um so auffälliger muss es erscheinen, dass es Böttinger nicht gelungen ist, mit Hilfe der von mir benutzten Methode zu dem Ester zu gelangen.

Dieser ist in reinem Zustande ein farbloses, in Wasser unlösliches, anisartig riechendes Oel, das etwas schwerer ist als Wasser und bei 208 bis 209° unzersetzt siedet. Es lässt sich sowohl mit alkoholischem als auch wässerigem Alkali leicht verseifen.

Bei den Versuchen zur Aufklärung der Constitution der Pyrotritarsäure $C^7H^8O^3$ musste es sich in erster Linie darum handeln, nachdem dieselbe mit Sicherheit als eine einbasische Säure erkannt war, zu untersuchen, in welcher Weise das dritte Sauerstoffatom gebunden ist. Es konnte dies mit Wasserstoff verbunden als Hydroxyl fungiren, es konnte ferner mit zwei Kohlenstoffatomen, also im Sinne der Anhydride

$$\equiv C-O-C \equiv \quad \text{oder auch} \quad = \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{C-C} =$$

verbunden sein, und endlich konnte es mit seinen beiden Valenzen an einem Kohlenstoffatome sich befinden, so dass eine Carbonylgruppe in der Säure vorhanden sein musste.

War es gelungen, die Art der Bindung dieses Sauerstoffatoms festzustellen, so ergab sich die Atom-Gruppirung des restirenden Complexes von selbst.

Die meisten Reaktionen, die mit der Pyrotritarsäure angestellt wurden, gingen auch darauf hinaus, die Funktion des dritten Sauerstoffatoms zu ermitteln. Mit welchem Erfolge dies geschehen, mag aus den nun mitzutheilenden Versuchen ersehen werden.

Verhalten der Pyrotritarsäure gegen Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und Phosphorchlorid.

War in der Pyrotritarsäure eine Hydroxylgruppe, so konnte angenommen werden, dass diese mit Chloracetyl, mit Essigsäureanhydrid und mit Phosphorchlorid reagire.

Wislicenus[1] wies nach, dass das erste der drei Agentien auf Pyrotritarsäure vollständig wirkungslos ist, während Dietrich[2] mit Essigsäureanhydrid auch bei Temperaturen bis 270° keine Einwirkung erzielen konnte.

Mit Phosphorchlorid auf 100° erhitzt, giebt nach den Versuchen von Wislicenus die Pyrotritarsäure, wie von vornherein erwartet werden konnte, ein Säurechlorid C^6H^7OCOCl, das sich mit Wasser in die ursprüngliche Säure und Salzsäure zersetzt.

Lässt man aber Phosphorchlorid und Pyrotritarsäure bei höherer Temperatur im Einschmelzrohr auf einander einwirken, so entsteht, wie Paal und Dietrich gefunden haben (loc. cit.), aus der Pyrotritarsäure unter Abspaltung eines Moleküls Wasser und Aufnahme von zwei Chloratomen eine Verbindung $C^7H^6Cl^2O^2$, deren Constitution bis jetzt indess noch nicht ermittelt ist.

Die nähere Untersuchung dieses Körpers haben sich Paal und Dietrich vorbehalten.

---

[1] Annalen 146. 306.

[2] Berichte 20. 1077.

Jedenfalls ist aus den angeführten Versuchen wohl mit Sicherheit auf das Nichtvorhandensein einer alkoholischen Hydroxylgruppe zu schliessen.

Verhalten der Pyrotritarsäure gegen Reductionsmittel.

Die auf Grund der verschiedenen Bildungsweisen der Pyrotritarsäure angenommene Constitution machte es wahrscheinlich, dass die Säure gegen reducirende Agentien sich nicht indifferent zeigte. Zunächst konnte erwartet werden, dass eine Hydrogenisirung des jedenfalls ungesättigten Complexes C^6 H^7 stattfinde, und ausserdem sollte die Pyrotritarsäure, falls sie eine Carbonylgruppe enthalte, in eine Oxysäure überzugehen vermögen. Die in diesem Sinne von Wislicenus, Böttinger, Paal und mir angestellten Versuche hatten indes nicht den gewünschten Erfolg.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure ist in der Kälte auf Pyrotritarsäure vollständig wirkungslos, während sie bei höherer Temperatur hauptsächlich harzige Produkte liefert, neben einem in sehr geringer Menge entstehenden flüchtigen, in Alkali unlöslichen Oele, über dessen Natur nichts ermittelt werden konnte.

Ebenso resultatlos war der Versuch, nascirenden Wasserstoff sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung auf Pyrotritarsäure einwirken zu lassen, und will ich in Folgendem die angewandten Versuchsbedingungen angeben.

1. Mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung:

In einer dickwandigen Flasche wurden 1,6 gr Pyrotritarsäure in ca. 200 ccm Wasser suspendirt. Es wurde allmählich vierprocentiges Natriumamalgam auf dem Wasserbade eingetragen. Die Säure ging bald als Natriumsalz in Lösung. Durch Abstumpfung der überschüssigen Natronlauge mit verdünnter Schwefelsäure wurde dafür gesorgt,

dass die Lösung nicht zu stark alkalisch wurde. — Die Wasserstoffentwicklung, die eine ziemlich energische war, dauerte gegen 20 Stunden an. Durch Dekantiren und vier- bis fünfmaliges Nachwaschen wurde die Flüssigkeit von dem Quecksilber getrennt und filtrirt. Das ziemlich weit eingedampfte Filtrat wurde angesäuert, worauf ein flockiger Niederschlag ausfiel, welcher abfiltrirt, gewaschen und getrocknet den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften der Pyrotritarsäure zeigte. Es wurden 1,5 gr Pyrotritarsäure zurückgewonnen.

2. In saurer Lösung mit Zink und Essigsäure:

Zwei Gramm Pyrotritarsäure wurden in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade mit Zink und verdünnter Essigsäure zu reduciren versucht. Auch nach längerer Wasserstoffentwicklung krystallisirte die Pyrotritarsäure aus der erkalteten Lösung wieder unverändert aus, und zwar wurden von den angewandten 2 gr 1,84 gr wiedererhalten.

Es kann also wohl angenommen werden, dass in beiden Fällen eine Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Pyrotritarsäure nicht stattgefunden hat.

Anders gestalteten sich die Verhältnisse, als statt der Essigsäure verdünnte Schwefelsäure angewandt wurde. In diesem Falle wurde die Pyrotritarsäure vollständig verändert. Wie die angestellten Versuche ergeben haben, beruhte die Veränderung in erster Linie auf der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Pyrotritarsäure, und soll in Folgendem diese Einwirkung näher besprochen werden.

Verhalten der Pyrotritarsäure gegen verd. Schwefelsäure.

10 gr Pyrotritarsäure wurden in einem ca. 250 ccm fassenden Kolben mit 120 gr einer einprocentigen Schwefelsäure übergossen. Diese Mischung wurde auf dem Wasser-

bade am Rückflusskühler erwärmt, und so zwar, dass dieser mit zwei Kugelapparaten in Verbindung gesetzt war, von denen der erstere verdünnte Kalilauge, der letztere etwas Brom enthielt. Nach zweitägigem Erhitzen war die ganze Pyrotritarsäure in Lösung gegangen, und die gelblich gefärbte Flüssigkeit besass einen eigenthümlich geistigen Geruch. Dass eine Kohlensäureabspaltung durch die Schwefelsäure bewirkt wurde, konnte mit Leichtigkeit durch Barytwasser nachgewiesen werden. Das in dem zweiten Kugelapparat befindliche Brom hatte keine Veränderung erlitten.

Das Reaktionsprodukt wurde nun direkt der Destillation unterworfen. Neben ganz geringen Mengen von Pyrotritarsäure, welche dem Destillat schwach saure Reaktion ertheilten, ging mit dem Wasser ein neutraler Körper über, welcher erst nach längerer Destillation vollständig übergetrieben werden konnte. Das Destillat wurde nun mit kohlensaurem Kali gesättigt, worauf sich auf der Oberfläche ein braun gefärbtes Oel abschied. Dieses wurde abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Von einer sehr geringen Menge Vorlauf abgesehen, ging fast das ganze Produkt glatt bei 188° über.

Die Analyse dieser Flüssigkeit ergab folgendes Resultat:

0,3096 gr Substanz gaben 0,7163 gr CO^2 und 0,2454 gr H^2O.
Diese gefundenen Werthe passen gut auf die Formel $C^6H^{10}O^2$.

Berechnet für $C^6H^{10}O^2$	Gefunden
C = 63,15	63,09
H = 8,77	8,80

Die Flüssigkeit, die in beträchtlicher Menge rein erhalten wurde, zeigte einen angenehmen, obstartigen Geruch. Sie ist in Wasser sowohl als auch in Alkohol und Aether in jedem Verhältnis löslich. Mit Phenylhydrazin giebt sie eine gut krystallisirte Verbindung. Alle Eigenschaften sowie

die Analyse gestatten mit Sicherheit den Schluss, dass der bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Pyrotritarsäure entstandene Körper das von Paal entdeckte Acetonylaceton $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CO—CH^3$ war.[1]

Um nun zu untersuchen, ob sich neben dem Acetonylaceton nicht noch ein anderes Produkt gebildet habe, wurde der Destillationsrückstand zunächst mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether ging nichts hinein.

Nun wurde die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryum gefällt. Die von dem schwefelsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, aber es hinterblieb auch hier kein Rückstand.

Es ist also die Pyrotritarsäure unter Kohlensäureabspaltung und Wasseraufnahme vollständig in Acetonylaceton übergegangen.

Verhalten der Pyrotritarsäure gegen Oxydationsmittel.

Während nascirender Wasserstoff sich der Pyrotritarsäure gegenüber vollständig wirkungslos verhält, zeigt sich diese gegen oxydirende Agentien keineswegs ebenso widerstandsfähig. So erhielt Böttinger[2] bei der Oxydation mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure Kohlensäure und Essigsäure, wohingegen verdünnte Salpetersäure eine Zersetzung zu Kohlensäure und Oxalsäure bewirkte.

Da diese von Böttinger angewandten Oxydationsmittel zu energische Zersetzungen im Gefolge hatten, so war der Versuch zu machen, ob nicht durch schwächer wirkende Mittel die zu weit gehende Oxydation verhütet werden könne.

---

[1] Berichte 18. 58.

[2] Annalen 172. 241.

Vor allem boten hierzu Anlass die schönen, erfolgreichen Versuche, die seit einigen Jahren im hiesigen Institut durch Oxydation ungesättigter Säuren mit übermangansaurem Kali bei besonderen Versuchsbedingungen ausgeführt wurden. 9 gr Pyrotritarsäure wurden in Form ihres Natriumsalzes gelöst in 800 ccm Wasser. In diese in Eiswasser stehende Lösung wurde sehr vorsichtig aus einem Tropftrichter eine zweiprocentige Lösung von übermangansaurem Kali eingetragen, und zwar so, dass von der Säure und dem Oxydationsmittel äquivalente Mengen in Anwendung kamen. — Die Entfärbung des übermangansauren Kalis fand sofort statt. Nach eintägigem Stehen wurde die Flüssigkeit von den Manganniederschlägen abfiltrirt und das farblose Filtrat eingedampft. Während des Eindampfens färbte sich dieses jedoch in dem Masse immer brauner, als die Lösung concentrirter wurde; zugleich schied sich eine geringe Menge eines festen Körpers aus, der sich als kohlensaures Mangan erwies.

Die genügend weit eingedampfte Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Der entstandene flockige Niederschlag, von dem abfiltrirt wurde, bestand, wie die Untersuchung seiner Eigenschaften lehrte, aus unveränderter Pyrotritarsäure, von welcher 4,3 gr zurückgewonnen wurden. Das Filtrat wurde nun direkt mit Aether extrahirt. Es bedurfte über 80 Extraktionen, bis der Aether nichts mehr aufnahm. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine braun gefärbte Krystallmasse, welche starken Essigsäuregeruch besass. Diese Krystallmasse wurde nun zur Befreiung von flüchtigen Säuren mit Wasser destillirt. Im Destillat konnte die Essigsäure nachgewiesen werden. Das rückständige Destillationsprodukt wurde, da in demselben das Vorhandensein von Oxalsäure constatirt werden konnte, mit kohlensaurem Kalk in der Wärme neutralisirt. Nachdem

von dem oxalsauren Kalk, der in beträchtlicher Menge entstanden, abfiltrirt war, wurde das Filtrat, das Calciumsalz der gebildeten neuen Säure enthaltend, eingedampft. Das Calcium- wie auch das später ebenso dargestellte Baryumsalz konnten nicht krystallisirt, sondern immer nur als amorphe braun gefärbte Massen erhalten werden. Die Reinigung der Säure, welche ihrem ganzen Verhalten nach eine Oxysäure zu sein scheint, geschieht am besten mittelst des aus ganz concentrirter Lösung durch Alkohol ausgefällten Baryumsalzes. — Dieselben unangenehmen Eigenschaften wie die Salze zeigte die aus dem Baryumsalz freigemachte Säure selbst. Sie wurde schliesslich als ein halb festes, halb flüssiges Produkt erhalten, aber in so geringer Menge, dass eine Untersuchung derselben leider nicht ermöglicht werden konnte.

Bromprodukte der Pyrotritarsäure.

Die Pyrotritarsäure ist, nach den Ansichten von Paal und Dietrich[1] im Stande, Brom sowohl additionell als auch substitutionell aufzunehmen. Es ist indess meiner Meinung nach aus den mitgetheilten Resultaten keineswegs mit Sicherheit zu erkennen, wie viele Bromatome in den einzelnen Verbindungen addirt und wie viele substituirt sind. Es ist dies besonders nicht wohl möglich bei einer von Dietrich erhaltenen Bromverbindung, die aus einem Molekül Pyrotritarsäure durch Aufnahme von acht Atomen Brom entstanden ist, und glaube ich, dass, so gut unsere analytischen Methoden auch sein mögen, sie doch nicht in einem solchen Falle mit Gewissheit die von Dietrich und Paal gezogene Folgerung zulassen, vier Atome Brom seien addirt und vier seien substituirt. Besonders dann scheint mir eine

[1] Berichte 20, 1077.

solche Folgerung nicht statthaft, wenn der gefundene Kohlenstoffgehalt von dem berechneten um 3 bis 4 Procent differirt, wie es bei den Analysen Dietrichs der Fall ist. Man ist in solchen Fällen wohl berechtigt, die Anzahl aufgenommener Bromatome, nicht aber die Anzahl der in der neuen Verbindung noch enthaltenen Wasserstoffatome genau anzugeben.

Paal und Dietrich haben die Pyrotritarsäure mit 4, 5 und 8 Atomen Brom verbunden. Eine Verbindung mit vier Bromatomen erhielten sie, indem sie die Pyrotritarsäure mit Bromdämpfen in Berührung brachten. Es ist dieses bromhaltige Produkt eine gut krystallisirte Säure, die in Alkohol, Aether, Aceton, Essigsäure, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Wasser und Lygroin dagegen nicht löslich ist. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 161 bis 162°. Es ist nicht gelungen, Salze oder Ester der Säure darzustellen.

Wird diese Säure mit überschüssigem Brom eine Stunde lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so vermag sie noch ein fünftes Bromatom aufzunehmen und in eine rhomboëdrisch krystallisirte, zwischen 190 und 197° schmelzende Säure überzugehen, welche auch keine beständigen Salze liefert.

Wird dagegen die vierfach gebromte Pyrotritarsäure in der Kälte in trockenes überschüssiges Brom eingetragen, so erhält man eine bei 179 bis 180° schmelzende Verbindung, welche aus der Pyrotritarsäure durch Aufnahme von acht Bromatomen entstanden gedacht werden kann. Auch von dieser Säure gelang es nicht, existenzfähige Salze darzustellen.

Eine ganz andere Einwirkung von Brom auf Pyrotritarsäure ist von Böttinger[1] angegeben worden, wonach aus

---

[1] Berichte, 17, 317.

Pyrotritarsäure mit Brom ein gebromtes Keton und Bromoform entstehen.

Verhalten der Pyrotritarsäure gegen schmelzendes Kali.

Von den Untersuchungen Böttinger's über die Pyrotritarsäure sind vor allem auffallend seine Mittheilungen über das Verhalten der Pyrotritarsäure gegen schmelzendes Kali. Böttinger, der in seiner ersten über die Pyrotritarsäure veröffentlichten Arbeit diese für eine der aromatischen Reihe zugehörige Säure erklärte, fand auch dementsprechend, dass die Pyrotritarsäure durch schmelzendes Kali in Benzoësäure übergeführt werde.[1] — Als sich später die Ansicht, die Pyrotritarsäure gehöre der aromatischen Reihe an, als nicht haltbar erwies, liess Böttinger[2] zum zweiten Male schmelzendes Kali auf die Säure einwirken und fand nun, dass hierbei die Pyrotritarsäure unverändert blieb.

Diese widersprechenden Resultate mussten naturgemäss befremden und eine Wiederholung des Versuches also als wünschenswerth erscheinen lassen.

Die von mir ausgeführte Wiederholung des Versuches ergab nun, dass beide von Böttinger erhaltenen Resultate unrichtig sind.

In einem Silbertiegel wurde 1 gr Pyrotritarsäure als Kalisalz in das fünf- bis zehnfache Gewicht geschmolzenes Kali allmählich eingetragen.

Zuerst schien eine Einwirkung des Kalis nicht stattzufinden; bei allmählicher Steigerung der Temperatur jedoch ging bald energische Wasserstoffentwicklung vor sich. Die erkaltete braun gefärbte Schmelze wurde mit Wasser aufge-

---

[1] Annalen 172. 247.

[2] Annalen 208. 127.

nommen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Destillation mit Wasser unterworfen. Das Destillat, welches stark saure Reaktion und Essigsäuregeruch zeigte, wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und von dem bei 150° getrockneten Calciumsalz folgende Analyse gemacht.

0,2157 gr des Salzes gaben 0,1715 gr $CaSO^4$, welche entsprechen 23,38% Ca.

Der gefundene Calciumgehalt entspricht nicht der Essigsäure, sondern vielmehr, da für die Propionsäure der Calciumgehalt sich auf 21,50% und für die Essigsäure auf 25,31% berechnet, einem Gemisch von Essigsäure und Propionsäure. Für die gleichzeitige Bildung der beiden Säuren spricht auch der Umstand, dass Harrow die Carbopyrotritarsäure durch schmelzendes Kali in Essigsäure und Bernsteinsäure zersetzt hat.[1]

Der Destillationsrückstand, der stark braun gefärbt war, wurde mit Aether extrahirt. Es resultirte, nachdem der Aether abdestillirt war, eine Säure, welche in allen ihren Eigenschaften der bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali erhaltenen Säure ähnlich war. Es ist anzunehmen, dass auch Harrow einen ähnlichen Körper in Händen gehabt, aber denselben wegen der geringen Ausbeute wohl übersehen hat.

Wie Böttinger einmal Benzoesäure, das andere Mal aber nur unveränderte Pyrotritarsäure erhalten hat, ist mir nicht verständlich.

Verhalten des Pyrotritarsäureesters gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

Da die verschiedenen Bildungsweisen der Pyrotritarsäure dazu zwangen, diese als Ketonsäure aufzufassen, so

[1] Annalen 201. 162.

musste es als wahrscheinlich gelten, dass sie mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin die für die meisten Ketone charakteristischen Verbindungen liefere. — Das Experiment hat indessen diese Voraussetzung nicht bestätigt.

Es wurde 1,3 gr Pyrotritarsäureester mit 1 gr Phenylhydrazin, so dass also von letzterem ein Ueberschuss in Anwendung kam, in einem ca. 100 ccm fassenden Kölbchen im siedenden Wasserbade längere Zeit erhitzt, und da eine Einwirkung nicht stattgefunden zu haben schien, das Erhitzen im Paraffinbad auf 150 bis 155° noch mehrere Stunden lang fortgesetzt. — Das Produkt, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrte, wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der Aether abdestillirt war, hinterblieb unveränderter Pyrotritarsäureester in einer Menge, welche der angewandten ungefähr gleich kam.

Es hatte also bei den angewandten Versuchsbedingungen eine Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Ester nicht stattgefunden.

Ebenso ergebnislos war der Versuch, eine Verbindung mit Hydroxylamin zu erzielen.

Destillation der Pyrotritarsäure über Kalk.

Bei der Destillation der Pyrotritarsäure über reinen chlorfreien Kalk erhielt ich als Destillationsprodukt eine braune Flüssigkeit, welche aus einem Gemenge verschiedener Körper bestand, und bei deren Destillation das Thermometer bis über 250° stieg.

Es gelang schliesslich durch mehrmalige fraktionirte Destillation aus dieser Flüssigkeit ein zwischen 90 und 100° übergehendes Produkt zu erhalten, welches im wesentlichen aus dem bei der Destillation der Carbopyrotritarsäure

erhaltenen flüssigen, oben mit Methyltetrylon bezeichneten Körper bestand.

Ich will in Folgendem die Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers besprechen, um dann hieran die Besprechung des bei Destillation der Carbopyrotritarsäure als weiteres Produkt entstehenden Uvinons anzuschliessen, ehe ich zu einigen theoretischen Betrachtungen über die Constitution der Pyrotritarsäure übergehe.

Methyltetrylon (cf. pag. 10).

Das bei der Destillation der Carbopyrotritarsäure in der Vorlage aufgefangene flüssige Produkt bestand aus zwei Schichten, von denen die untere Wasser war. Zur Entfernung der geringen Mengen mit übergerissener Pyrotritarsäure, sowie zur gleichzeitigen Entwässerung wurde die Flüssigkeit mit wasserfreiem kohlensauren Kali längere Zeit geschüttelt. Nachdem die abgehobene Flüssigkeit noch eine Zeitlang über Chlorcalcium gestanden, wurde sie destillirt. Sie ging gleich glatt bei $94\,^1/_2{}^\circ$ über.

Die Verbrennung ergab folgende Werthe:

0,2144 gr lieferten 0,5894 gr CO^2 und 0,1628 gr H^2O, welche sehr gut einer Verbindung C^6H^8O entsprechen.

Berechnet für C^6H^8O	Gefunden
C = 75 %	74,97 %
H = 8,33 %	8,43 %

Der entstandene Körper ist demnach das von Fittig erwartete Methyltetrylon,[1] das als ein bei der Destillation der Carbopyrotritarsäure secundär gebildetes Produkt zu betrachten ist, indem die aus der Carbopyrotritarsäure durch Kohlensäureabspaltung zuerst gebildete einbasische

[1] Berichte 18. 3410.

Säure ein zweites Molekül Kohlensäure abspaltet und so das Methyltetrylon liefert:

1) $C^8H^8O^5 = C^7H^8O^3 + CO^2$
2) $C^7H^8O^3 = C^6H^8O + CO^2$

Man kann auch demenstprechend von diesem flüssigen Produkt relativ viel erhalten, wenn man die Destillation der Carbopyrotritarsäure so leitet, dass die zuerst gebildete Pyrotritarsäure immer wieder zurückfliessen, und so eine weitere Zersetzung derselben erfolgen kann.

Das Methyltetrylon siedet, wie oben angegeben, bei $94^1/_2°$. Es ist eine sehr flüchtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht geringer ist als das des Wassers. — Der nicht unangenehme Geruch erinnert etwas an den Benzolgeruch. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

Beim längeren Aufbewahren färbt sich die anfangs ganz farblose Substanz gelb und wird schliesslich, wenn sie nicht gerade in zugeschmolzener Röhre sich befindet, dickflüssig, was durch Polymerisation bedingt zu sein scheint.

Eine ganz glatt bei $94^1/_2°$ übergegangene Probe wurde nach achttägigem Stehen — da sie sich schwach gelb gefärbt hatte — zum zweiten Male destillirt, wobei sowohl der Siedepunkt deutliche Schwankungen zeigte, als auch eine dicksyrupförmige, dunkelbraun gefärbte Masse zurückblieb, so dass die leichte Zersetzlichkeit des Methyltetrylons erwiesen schien.

Wie der Pyrotritarsäureester so verbindet sich auch das Methyltetrylon nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin.

Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren geht es in Acetonylaceton über.

Phosphorpentachlorid sowie Jodwasserstoffsäure bewirken eine Verharzung.

Uvinon.

Wie oben erwähnt, war unter den bei der Destillation der Carbopyrotritarsäure entstandenen festen Produkten ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Körper. Nachdem die Pyrotritarsäure vollständig mit Wasser übergegangen war, wurde der Destillationsrückstand mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht, wobei ein geringer Theil des festen Körpers in Lösung ging, und zwar stellte sich dieser in Lösung gegangene Theil als unveränderte Carbopyrotritarsäure heraus. — Die alkalische Flüssigkeit wurde abfiltrirt, und die auf dem Filter zurückgebliebene, schmutzig braun aussehende Masse mit Wasser ausgewaschen. Der Körper, der auch in heissem Wasser absolut unlöslich erschien, wurde getrocknet, und schliesslich, nachdem sich Alkohol und Aether als nicht geeignet erwiesen, aus heissem Benzol umkrystallisirt. Aus diesem wurde er in schönen, gelblich gefärbten, seideartigen Nadeln erhalten. Auch nachdem er mehrere Male umkrystallisirt worden, konnte die schwache Färbung nicht entfernt werden, und scheint diese dem Körper eigenthümlich zu sein.

Der Schmelzpunkt lag bei 247 bis 248°. Es wurden folgende Analysen gemacht:

I. 0,2195 gr lieferten 0,5545 gr CO^2 und 0,0996 gr H^2O.
II. 0,1741 gr lieferten 0,4390 gr CO^2 und 0,0791 gr H^2O.
Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung $C^7H^6O^2$.

Berechnet für $C^7H^6O^2$	Gefunden	
	I.	II.
C = 68,85 %	68,88	68,76
H = 4,918 %	5,03	5,04

Es ist also auch das Uvinon ein bei der Destillation der Carbopyrotritarsäure erst secundär aus der Pyrotritarsäure durch Wasserabspaltung entstandenes Produkt:

1) $C^8H^8O^5 = CO^2 + C^7H^8O^3$
2) $C^7H^8O^3 = H^2O + C^7H^6O^2$

Die Ausbeute an diesem Produkt ist eine verhältnismässig sehr geringe, da aus 100 gr Carbopyrotritarsäure nur etwas über 2 gr Uvinon erhalten wurden.

Der reine, bei 247 bis 248° schmelzende Körper sublimirt unzersetzt; er ist in kaltem und heissem Wasser vollständig unlöslich; in Alkohol und Aether sehr schwer, in heissem Schwefelkohlenstoff etwas leichter, dagegen in heissem Benzol sehr leicht löslich, während er durch kaltes Benzol nur in sehr geringen Mengen in Lösung zu bringen ist.

Verhalten des Uvinons beim Kochen mit Barytwasser.

1 gr der Substanz wurde mit einer wässerigen Lösung von Barythydrat am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich, nachdem sie einige Stunden lang im Sieden erhalten war, dunkelroth. Nach viertägigem Kochen war die Substanz vollständig in Lösung gegangen. Das überschüssige Barythydrat wurde durch Kohlensäure gefällt. Die von dem aus kohlensaurem Baryum bestehenden Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und zwar wurde von letzterer genau so viel zugegeben, als zur Fällung des Baryums nöthig war. Es wurde vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt, und das Filtrat mit Wasser destillirt. Das Destillat, welches den Geruch nach Essigsäure zeigte, wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und die Lösung des Kalksalzes eingedampft. Die Menge des so dargestellten Salzes betrug nahezu ein Gramm.

Zwei von demselben gemachte Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,3364 gr lieferten 0,2740 gr $CaSO^4$
II. 0,2034 gr lieferten 0,1658 gr $CaSO^4$

d. i.

I. Ca = 23,95 %
II. Ca = 23,97 %

Wie für die bei der Schmelze der Pyrotritarsäure mit Kali erhaltene flüchtige Säure entspricht auch hier der Calciumgehalt einem Gemische von Essigsäure und Propionsäure.

Der Destillationsrückstand, der noch stark saure Reaktion zeigte, wurde, nachdem er auf ein ziemlich kleines Volumen eingeengt war, mit Aether ausgeschüttelt. Er enthielt nämlich anorganische Substanz, welche durch das lange Kochen mit Barythydrat aus dem Kochgefässe stammte. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine geringe Menge einer braunen, dickflüssigen Säure, welche an die bei der Oxydation der Pyrotritarsäure mit übermangansaurem Kali einerseits und bei der Schmelze der Pyrotritarsäure mit Kali andererseits erhaltene Säure erinnerte.

Leider war auch hier die Ausbeute eine solche, dass an eine nähere Untersuchung nicht gedacht werden konnte.

Theoretische Betrachtung.

Fast jede neue, durch das Experiment gefundene Thatsache erregt in dem Forscher das Bedürfnis, dieser Thatsache auch einen theoretischen Ausdruck zu verleihen, sei es nun, dass er neue Ansichten äussert, oder sei es, dass er auf Grund der von ihm gefundenen Thatsache ältere Ansichten zu stützen wünscht.

Dieses Bedürfnis wird als ein gerechtes erscheinen müssen bei der Ueberlegung, dass die Chemie heute eine Wissenschaft bedeutet, deren Ausbau ohne die weitgehendsten theoretischen Speculationen nicht wohl möglich sein dürfte. — Dabei darf aber nicht ausser Auge gelassen werden, dass bei solchen Speculationen immer in erster Linie das Experiment befragt werden muss, dass die Anschauungen, die eine

Consequenz des letzteren sind, gegenüber solchen, die ohne Rücksicht auf den Versuch, wenn auch mit noch so grosser Geistesschärfe geäussert werden, entschieden den Vorzug verdienen.

Es ist hierbei zu betonen, dass sich die exakte Forschung in der Chemie nur solchen Gesetzmässigkeiten unbedingt zu unterwerfen hat, welche ausnahmslos dastehen; d. h. das Auftreten oder Unterbleiben von Reaktionen, die eine Abweichung von sehr oft bestätigt gefundenen Regeln bedeuten, dürfen nicht mehr befremden, sobald die Bestätigung nur ein einziges Mal ausgeblieben ist.

Man hat zu solchen Ueberlegungen nur zu häufig Anlass.

Auch von den mannichfachen Theorien über die Constitution der Pyrotritarsäure, die fast so oft von einander abweichen, als diese Darsteller gefunden hat, ist ein Theil nur das Produkt speculativer Betrachtungen, während ein anderer Theil sich an Reaktionen klammert, deren allgemeine Anwendbarkeit noch keineswegs unbedingt feststeht.

Ich will, nachdem ich in vorliegender Arbeit einerseits die Bildungsweisen, andererseits auch alle wesentlichen bisher angestellten Reaktionen der Pyrotritarsäure angegeben habe, in Folgendem die verschiedenen Ansichten über die Constitution der Pyrotritarsäure mittheilen und das „Für und Gegen“ der einzelnen Theorien etwas näher beleuchten.

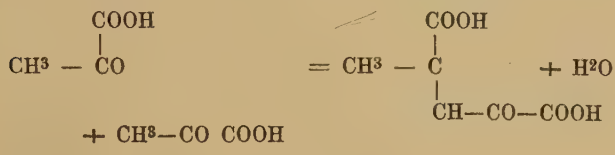
Wislicenus und Stadnicki, die Entdecker der Pyrotritarsäure, lassen die Frage der Constitution offen. Ihre Versuche haben nur ergeben, dass eine alkoholische Hydroxylgruppe in der Pyrotritarsäure nicht vorhanden ist, und sie glaubten vermuthen zu dürfen, dass diese eine Ketonsäure von der Formel:

$$C^5H^7—CO—COOH \text{ sei.}$$

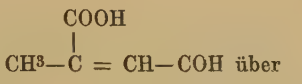
Der Uebergang der Brenztraubensäure in Uvinsäure

findet durch Böttinger verschiedene Erklärungen, welche aber alle wohl mehr oder weniger in ihren Schlussfolgerungen etwas gewagte Hypothesen zur Unterlage haben.

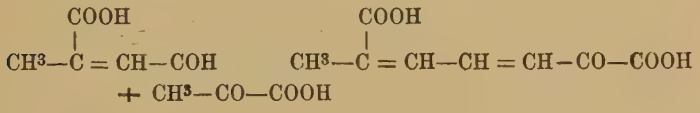
In seiner ersten Arbeit nimmt Böttinger[1] an, dass bei der Bildung der Pyrotritarsäure aus Brenztraubensäure von letzterer zunächst 2 Moleküle nach Art der Acetoncondensation zusammentreten:



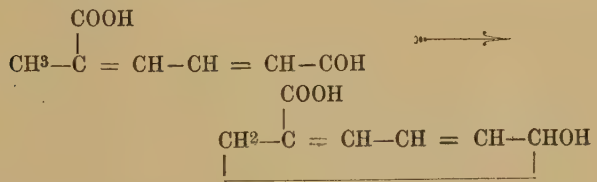
Diese Säure spaltet nun ein Molekül Kohlensäure ab und geht in das Aldehyd:



welches wieder mit einem Molekül Brenztraubensäure in Reaktion zu treten vermag:



Durch Kohlensäureabspaltung entsteht nun wieder ein Aldehyd, welches sich dann durch innere Condensation in die gewünschte Pyrotritarsäure verwandelt



[1] Annalen 172. 241.

Abgesehen davon, dass dieser angenommene, höchst complicirte Mechanismus kaum Wahrscheinlichkeit für sich hat, so ist ja die Formel schon wegen der Annahme einer alkoholischen Hydroxylgruppe zu verwerfen.

Noch gewagter als diese erste Böttinger'sche[1] Erklärungsweise wird die einige Jahre später von ihm gegebene erscheinen müssen. Nach dieser geht zunächst ein Molekül Brenztraubensäure unter Kohlensäureabspaltung in Acetaldehyd über:

1) $CH^3—CO—COOH = CH^3—COH + CO^2$

welches nun durch Oxydation in Essigsäure übergeht:

2) $CH^3—COH + O = CH^3—COOH$

Das hierzu nöthige Sauerstoffatom wird aus dem Wasser hergenommen, und werden die hierbei frei werdenden zwei Wasserstoffatome nun dazu verwandt, ein zweites Molekül Brenztraubensäure in Milchsäure zu verwandeln:

3) $CH^3—CO—COOH + H^2 = CH^3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—COOH$

Wenn nun die nascente Essigsäure und Milchsäure zusammenkommen, so entsteht die Brenzweinsäure:

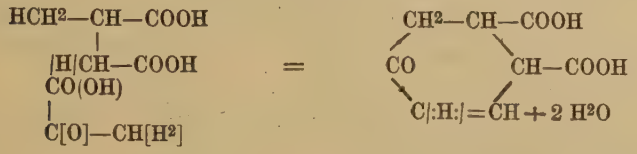
4) $CH^3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—COOH + \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH^2}}—COOH = CH^3—\underset{\displaystyle CH^2—COOH}{\underset{|}{CH}}—COOH + H^2O$

Soll aber die Uvinsäure gebildet werden, so wirken je ein Molekül Essigsäure, Milchsäure und Brenztraubensäure,

---

[1] Annalen 208. 122.

oder was dasselbe ist, je ein Molekül Brenzweinsäure und Brenztraubensäure nach folgendem Schema aufeinander:



Es entstände so Carbuvinsäure, welche durch Kohlensäureabspaltung die Uvinsäure liefert.

Hier muss natürlich die willkürlich angenommene Wasserstoffverschiebung sofort befremden. Ausserdem ist die gegebene Formel mit dem ganzen Verhalten der Pyrotritarsäure sowie mit der Bildung derselben aus Diacetbernsteinsäureester einerseits und aus Acetessigester und Bernsteinsäure andererseits nicht in Einklang zu bringen.

Einer dritten von Böttinger gegebenen Erklärungsweise der Entstehung der Uvinsäure aus Brenztraubensäure werde ich weiter unten Erwähnung thun.

Als Harrow 1880 durch Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure Derivate der Pyrotritarsäure und der Carbopyrotritarsäure erhielt, glaubte er, gestützt auf seine Versuche über die Salze und den Ester der letzteren Säure, diese für eine Lactonsäure halten zu müssen. Er gab für die von ihm gemachten Beobachtungen folgende Reaktionsgleichungen:

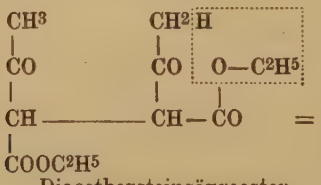
1) a) $C^{12}H^{18}O^6 = C^2H^6O + C^{10}H^{12}O^5$
Diacetbersteinsäureester
b) $C^{12}H^{18}O^6 + H^2O + 2\ C^2H^6O + C^8H^8O^5$
2) c) $C^{12}H^{18}O^6 = CO^2 + C^2H^6O + C^7H^7(C^2H^5)O^3$

Hiernach besteht der eine Vorgang in einer einfachen Alkoholabgabe und dem dadurch bedingten Uebergang des Diacetbernsteinsäureesters in Carbopyrotritarsäureäthylester,

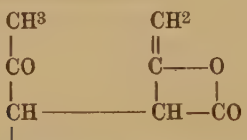
welcher seinerseits nun leicht eine weitere Verseifung erfährt und in Carbopyrotritarsäure übergeht.

Bei dem zweiten nebenbei verlaufenen Processe tritt aus dem Diacetbernsteinsäureester neben einem Molekül Alkohol ein Molekül Kohlensäure aus, wodurch der Pyrotritarsäureäthylester gebildet wird.

Harrow denkt sich den Uebergang des Diacetbernsteinsäureesters in Carbopyrotritarsäureester nach folgendem Schema:

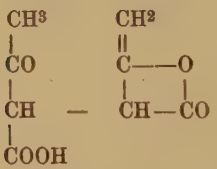


Diacetbersteinsäureester

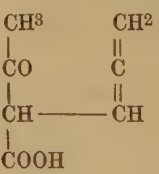


Carbopyrotritarsäureaethylester

so dass der Carbopyrotritarsäure selbst folgende Formel zukäme:

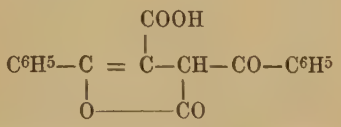


Diese spaltet nun beim Erhitzen ein Molekül Kohlensäure ab und liefert die einbasische Pyrotritarsäure:



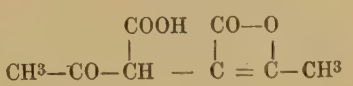
Die von Harrow gegebene Formulirung fand eine wesentliche Unterstützung durch die von Baeyer für die in Frage stehenden Säuren aufgestellten Formeln, wenn auch die letzteren eine geringe Abweichung von den Harrow'schen zeigen.

Baeyer[1] erhielt beim Kochen des Dibenzoylbernsteinsäurediäthylesters $C^{22}\ H^{22}\ O^{6}$ mit verdünnter Schwefelsäure eine Säure, deren Untersuchung folgende Formel wahrscheinlich machte:

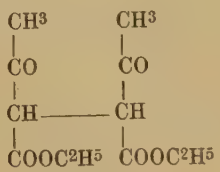


Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure.

Ist nun der Vorgang, der vom Diacetbernsteinsäureester ausgehend zur Carbopyrotritarsäure führt, dem von Baeyer beobachteten analog, so müsste man der letzteren Säure nachstehende Constitution zuertheilen:



Der Unterschied zwischen Harrow's und Baeyer's Anschauungsweisen bestände also darin, dass jener im Diacetbernsteinsäureester:



aus einer der beiden Methylgruppen ein Wasserstoffatom

[1] Berichte 17. 59.

austreten lässt, während Baeyer diese Methylgruppe intakt lässt.

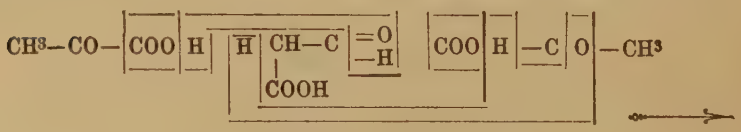
Auf Grund der Baeyer'schen Ansicht müsste der Pyrotritarsäure folgende Formel zukommen:

$$CH^3-CO-CH(COOH)-C\equiv C-CH^3$$

Für die Richtigkeit dieser letzteren Formel glaubte auch Böttinger[1] einen Beweis erbracht zu haben durch die von ihm beobachtete Einwirkung von Brom auf Pyrotritarsäure (siehe Seite 21 u. 22).

Mir ist es nie verständlich geworden, inwiefern die durch Böttinger aus der Pyrotritarsäure dargestellten Bromprodukte, die er übrigens nur oberflächlich untersucht zu haben scheint, eine Stütze für die Baeyer'sche Pyrotritarsäureformel sein sollen.

Böttinger findet nun auch für die Bildung der Uvinsäure aus Brenztraubensäure eine neue Erklärung. Aus der (loc. cit.) veröffentlichten Arbeit ist nicht mit Sicherheit die Art und Weise zu ersehen, wie sich Böttinger den Process vorstellt. Doch scheint mir, dass wohl folgendes Schema den Gedankengang Böttinger's ausdrücken dürfte.



$$CH^3-CO-CH(COOH)-C\equiv C-CH^3$$

Er nimmt also hierbei die Umlagerung eines Moleküls

[1] Berichte 17. 317.

Brenztraubensäure $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{matrix}$ in eine labile Form $\begin{matrix} C{=}O \\ |\ -H \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ an,

was mir übrigens nicht erlaubt zu sein scheint, während

wohl die Annahme einer Form $\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ C(OH) \\ | \\ COOH \end{matrix}$ gestattet ist.

Fittig erwähnt, Berichte 18. 3411, dass man die Baeyer'sche Säure gar nicht zum Vergleiche heranziehen könne, da sie ein ganz anderes Verhalten wie die Carbopyrotritarsäure zeige. Die von Baeyer und Perkin erhaltene Säure ist wirklich eine Lactonsäure, während die Carbopyrotritarsäure eine genügend ausgesprochene zweibasische Säure ist.

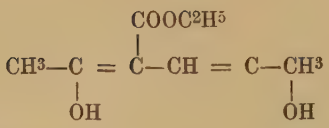
Dies war mit Sicherheit bewiesen, als Knorr aus dem Diacetbernsteinsäureester den Diäthylester der Carbopyrotritarsäure erhielt, wodurch natürlich die von Harrow aufgestellten Formeln unhaltbar wurden.

Knorr und Paal, die sich damals mit Furfuranabkömmlingen viel beschäftigt hatten, glaubten nun auch, als sie durch rauchende Salzsäure aus dem Diacetbernsteinsäureester einerseits und dem Acetonylacetessigester andererseits Derivate der Pyrotritarsäure erhielten, diese für eine Furfuranverbindung ansehen zu müssen.

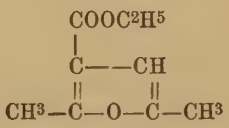
Paal nimmt an, dass der Acetonylacetessigester

$$CH^3—CO—\underset{\displaystyle COOC^2H^5}{\underset{|}{CH}}—CH^2—CO—CH^3$$

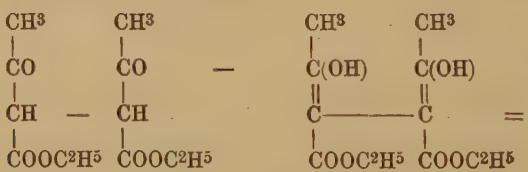
unter dem Einfluss der concentrirten Salzsäure zunächst in eine labile Form

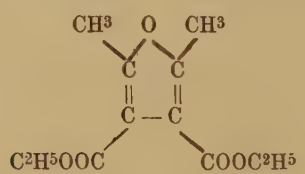


übergehe, worauf dann zwischen den beiden Hydroxylgruppen eine Wasserabspaltung und dadurch bewirkte Anhydridbindung stattfände. Es resultirt in dem Falle die Formel:

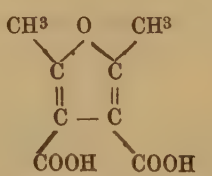


Ebenso formulirt auch Knorr den durch concentrirte Schwefelsäure vermittelten Uebergang des Diacetbernsteinsäureesters in den Diäthylester der Carbopyrotritarsäure:

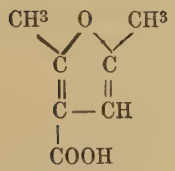




Der Carbopyrotritarsäure und der Pyrotritarsäure kämen also nach der Paal-Knorr'schen Ansicht folgende Formeln zu



Carbopyrotritarsäure



Pyrotritarsäure

und müssten diese Säuren als Dimethylfurfurancarbonsäuren aufgefasst werden.

Die Erklärungsweise von Paal und Knorr wird sofort als eine etwas gezwungene erscheinen müssen durch die willkürliche Annahme der labilen Formen; es ist durch solche Modificationen natürlich leicht, gewünschte Constitutionsbilder zu bekommen.

Aber nichtsdestoweniger waren obige Formeln, so lange keine neuen gegen dieselben sprechenden Thatsachen bekannt wurden, zunächst einmal allen damals bekannten vorzuziehen und dann auch an und für sich nicht direkt zu verwerfen.

Mit der Fittig'schen Synthese der Methronsäure und der Pyrotritarsäure indess war eine solche unbedingt gegen die Paal'sche Anschauungsweise sprechende Thatsache gefunden.

Wie oben erwähnt, entsteht durch Condensation von gleichen Molekülen Acetessigester und Bernsteinsäure der saure Ester einer Säure $C^8H^8O^5$, welche durch Kohlensäureabspaltung in die Pyrotritarsäure übergeht. — Man mag sich den Mechanismus der auf diese Weise bewirkten Bildung der Pyrotritarsäure vorstellen, wie man will, es gelingt nicht, eine Verbindung zu erhalten, die zwei Methylgruppen enthält.

Es war ja allerdings möglich, dass bei der besagten Reaktion die Bernsteinsäure gar nicht theilnehme, sondern dass die Condensation zwischen zwei Molekülen Acetessigester stattfinde. Als aber an Stelle der Bernsteinsäure die

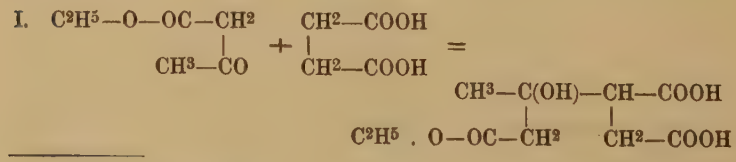
Brenzweinsäure angewandt wurde, resultirte eine Methylpyrotritarsäure, so dass also der eben erwähnte Einwand nicht gemacht werden konnte.

Fittig[1] verallgemeinerte seine Reaktion noch weiter, indem er an Stelle des Acetessigesters Benzoylessigäther auf Bernsteinsäure einwirken liess; auch hier entstand, den anderen Versuchen entsprechend, der saure Ester einer zweibasischen Säure, welche von Fittig mit Phenythronsäure bezeichnet worden ist, und welche durch Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure in die sogenannte Phenuvinsäure übergeht.

Die Reaktion von Fittig, die also eine ganz allgemeine zu sein scheint, verläuft bei den bis jetzt durchgeführten Fällen verhältnismässig glatt und bei nicht sehr hoher Temperatur, so dass kein Grund vorliegt, irgend eine molekulare Umlagerung anzunehmen. Aber ohne eine ganz complicirte Umlagerung ist bei besagter Reaktion die Bildung von Furfuranabkömmlingen nicht möglich. — Die Formeln von Paal und Knorr waren nicht mehr haltbar.

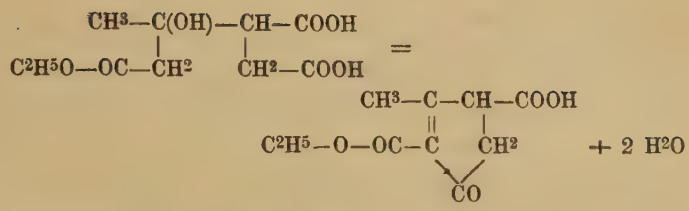
Fittig gab nun für die Bildung der Pyrotritarsäure durch Vereinigung von Acetessigester und Bernsteinsäure einerseits und aus dem Diacetbernsteinsäureester andererseits eine Erklärung, welche infolge ihrer Analogie mit bekannten Processen und ihrer Einfachheit die sofortige Zustimmung erfahren musste.

Nach dieser Erklärung bildet sich die Methronsäure — oder vielmehr deren saurer Ester — aus Acetessigester und Bernsteinsäure in zwei Phasen:



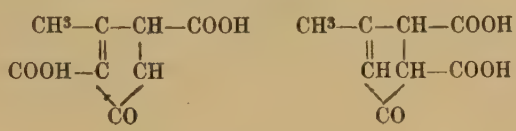
[1] Berichte 21. 2133.

II.

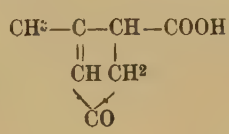


Andererseits bildet sich, wie aus dem Aceton durch Condensation das Mesityloxyd entsteht, durch eine analoge Condensation aus dem Diacetbernsteinsäureester der Carbopyrotritarsäureester nach folgendem Schema:

Der Methronsäure und der Carbopyrotritarsäure kommen demnach folgende Formeln zu:



Beim Erhitzen gehen nun beide Säuren durch Abspaltung des der Carbonylgruppe benachbarten Carboxyls in die Pyrotritarsäure



über.

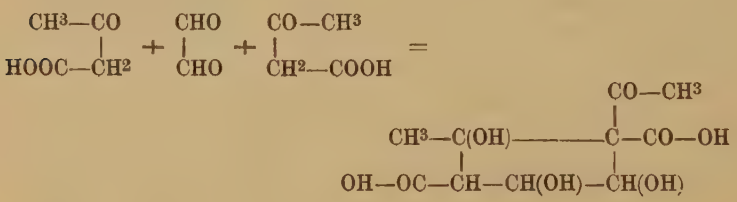
Diese gewiss einfache und leicht verständliche Erklärungsweise wird nun noch, wie Fittig[1] vor ganz kurzer Zeit auseinandergesetzt hat, durch eine andere schwerwiegende

[1] Berichte 21. 2133.

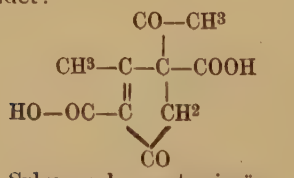
Thatsache gestützt. Die von Polonowsky[1] durch Condensation von Glyoxal und Acetessigester erhaltene sogenannte Sylvancarbonessigsäure ist zweifellos identisch mit der Fittigschen Methronsäure. Der nun von Fittig gegebene (loc. cit.) Mechanismus der neuen Bildungsweise der Methronsäure ist so einfach und in die Augen fallend, dass es nicht gelingen kann, ihn durch irgend einen anderen zu ersetzen.

Ich glaube den Verlauf der Reaktion am besten zu verdeutlichen, wenn ich mich der Worte Fittig's bediene:

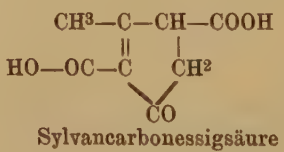
„Ebenso wie Polonowsky nehmen wir an, dass das Glyoxal durch Aldolcondensation die beiden Moleküle Acetessigäther verbindet, gleichzeitig aber findet die gleiche Condensation zwischen den beiden Acetessigäthermolekülen statt und man hat:



Aus dem Aether dieser Säure entsteht durch einfache Wasserabspaltung der Aether der sogenannten Sylvancarbonacetessigsäure von Polonowsky und daraus die Sylvancarbonessigsäure, wobei es dahingestellt bleiben möge, in welcher Phase der Reaktion die Abspaltung des Acetyls stattfindet:



Sylvancarbonacetessigsäure



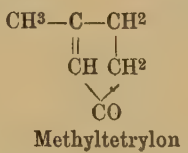
Sylvancarbonessigsäure

[1] Annalen 246. 1.

Die Sylvancarbonessigsäure hat danach dieselbe Constitutionsformel, welche sich für die Methronsäure aus unseren Reaktionen ergiebt."

Mit Zugrundelegung der durch Fittig für die Pyrotritarsäure abgeleiteten Formel ergeben sich nun leicht die Constitutionsbilder der von mir bei der Destillation der Carbopyrotritarsäure erhaltenen Nebenprodukte.

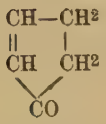
Die Pyrotritarsäure ist im Stande, ihre Carboxylgruppe abzuspalten und in einen neutralen Körper von der Constitution:



Methyltetrylon

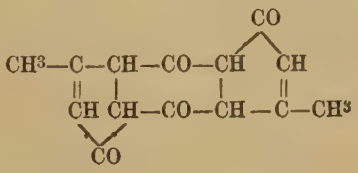
überzugehen.

Der Ring



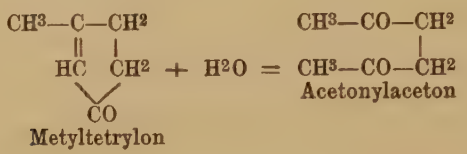
der also eine neue Körperklasse charakterisirt, ist von Fittig mit dem Namen Tetrylon belegt worden.[1]

Das durch Wasserabspaltung aus der Pyrotritarsäure dargestellte Uvinon von der empirischen Zusammensetzung $C^7H^6O^2$ ist nun, da ihm, seinen Eigenschaften gemäss, mindestens die doppelte Formel $C^{14}H^{12}O^4$ zukommt, etwa folgendermassen constituirt zu denken:



[1] Berichte 18. 3410.

Auch der durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure vermittelte Uebergang der Pyrotritarsäure in Acetonylaceton ist nach keiner Formel so glatt zu erklären als auf Grund der von Fittig aufgestellten. Zunächst entsteht durch Kohlensäureabspaltung aus der Pyrotritarsäure das Methyltetrylon, welches dann durch Wasseraufnahme und dadurch an der doppelten Bindung bewirkte Sprengung des Tetrylonringes in Acetonylaceton übergeht:

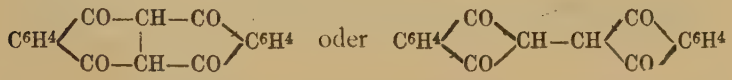


Von Paal, der mit der Fittig'schen Synthese seine Formeln nicht in Einklang zu bringen vermag, aber dieselben trotzdem nicht aufgeben will, wird stets das Verhalten der Pyrotritarsäure und ihrer Derivate gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin als ein Beweis gegen die Richtigkeit der Fittig'schen Anschauung angeführt. — Es muss allerdings zunächst auffällig erscheinen, dass das Sauerstoffatom in den besprochenen Verbindungen so fest gebunden ist; jedoch konnte für mich dieser Umstand niemals als Argument dafür gelten, dass eine CO-Gruppe nicht vorhanden sei; denn es ist doch jedenfalls die Annahme statthaft, dass die Lagerung der Atome in dem neuen Ring der Carbonylgruppe Eigenschaften ertheilen kann, die sie in den gewöhnlichen Fällen nicht besitzt, und ich werde weiter unten versuchen, für die Richtigkeit dieser Annahme einen Beweis zu erbringen.

Zunächst aber möchte ich auf einige Beispiele aufmerksam machen, aus denen hervorgeht, dass sowohl das Hydroxylamin als auch das Phenylhydrazin keineswegs ganz all-

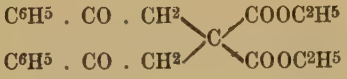
gemein als Reagentien auf carbonylhaltige Verbindungen dienen können, d. h. dass Verbindungen bekannt sind, welche, obwohl sie eine Carbonylgruppe enthalten, doch nicht mit den genannten Körpern zu reagiren vermögen.

Das von W. Roser[1] aus Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäure und essigsaurem Natrium dargestellte Isoäthindiphtalyl $C^{18}H^{10}O^4$ hat aller Wahrscheinlichkeit nach eine der beiden folgenden Constitutionen:



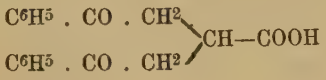
Trotzdem ist es Roser nicht gelungen, mit Phenylhydrazin, sei es in alkoholischer, sei es in essigsaurer Lösung, eine Einwirkung auf das Tetraketon zu erzielen.

Paal[2] selbst giebt ein Beispiel an, das für die Richtigkeit meiner Behauptung spricht. Bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester bildet sich neben β-Benzoylisobernsteinsäureester eine krystallinische Substanz, die von Paal als Diphenacylmalonsäureäthylester aufgefasst wird:



Er konnte von diesem Körper weder eine Phenylhydrazin- noch eine Hydroxylaminverbindung darstellen.

Dagegen trat die von ihm aus der Diphenacylmalonsäure durch Kohlensäureabspaltung erhaltene Diphenacylessigsäure



---

[1] Berichte 17. 2774.
[2] Berichte 19. 3144.

mit zwei Molekülen Phenylhydrazin in Reaktion, und so zwar, dass die beiden Ketonsauerstoffatome und ausserdem die Hydroxylgruppe mit fünf Wasserstoffatomen der beiden Moleküle Phenylhydrazin als Wasser ausgetreten sind.

Es ist daraus ersichtlich, dass schon eine verhältnismässig geringe Aenderung in der Lagerung der Atome im Molekül die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe zu beeinflussen vermag.

Auch das verschiedene Verhalten der Biketone gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin wird hier passend Platz finden.

Früher hat man angenommen, dass diejenigen Doppelketone, welche zwei benachbarte Carbonylgruppen, also den Complex —CO—CO— besässen, mit Hydroxylamin Dioxime lieferten, während Biketone, welche die beiden Carbonylgruppen getrennt enthielten, nur mit einem Hydroxylamin reagirten.

Später hat die Untersuchung ergeben, dass diese Regel der Richtigkeit entbehrte. So erhielt Paal aus Acetonylaceton:

$$CH^3—CO—CH^2—CH^2—CO—CH^3$$

mit Hydroxylamin ein Dioxim; ebenso gaben Diacetbernsteinsäureester, Iso- und Terephtalophenon u. s. w. Verbindungen, die dadurch entstanden waren, dass die beiden Ketonsauerstoffatome mit Hydroxylamin in Reaktion traten.

Dahingegen giebt es wieder Biketone, bei denen nur eine Carbonylgruppe gegen Phenylhydrazin den ihr zugeschriebenen Charakter offenbart. So erhielt Paal[1] aus dem von ihm dargestellten Acetophenonaceton:

$$C^6H^5—CO—CH^2—CH^2—CO—CH^3$$

---

[1] Berichte 17. 2763.

mit Phenylhydrazin einen Körper von der Constitution

$$C^6H^5—C(=N^2H \cdot C^6H^5)—CH^2—CH^2—CO—CH^3$$

oder

$$C^6H^5 \cdot CO \cdot CH^2—CH^2—C(=N^2H \cdot C^6H^5)—CH^3$$

während es ihm auf keine Weise gelang, das Doppelketon mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zu verbinden. — Wie gegen Phenylhydrazin verhält sich das Acetophenonaceton auch gegen Hydroxylamin.

Ferner ist nachgewiesen, dass Anthrachinon, Benzoylaceton und andere Biketone nur mit einem Molekül Hydroxylamin zu reagiren befähigt sind.

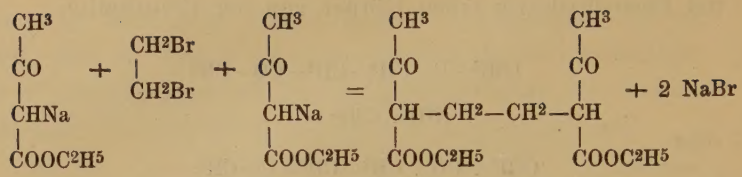
Wesshalb in diesen Doppelketonen die eine Carbonylgruppe andere Eigenschaften besitzt als die zweite, ist auch nicht ohne weiteres einzusehen, da doch wohl im Princip zwischen beiden kein Unterschied bestehen wird — es sei denn eben die verschiedene Stellung zu den anderen Atomen oder Atomcomplexen des Moleküls.

Es scheint mir so zweifellos dazustehen, dass die Art der Atomgruppirung im Molekül einer CO-Gruppe unter Umständen die ihr gewöhnlich zugeschriebenen Eigenschaften benehmen kann. Uebrigens hat Zincke nachgewiesen, Ber. 16. 1563, dass Phenylhydrazin auf Anthrachinon ohne Einwirkung ist.

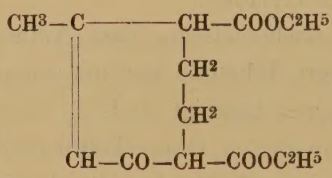
Ein weiteres Argument, das für die Fittig'sche Theorie spricht, finde ich in einem von W. H. Perkin und Obremsky ausgeführten Versuch. — Diese erhielten aus Natracetessigester und Aethylenbromid den von ihnen mit a_1—a_2 Diacetyladipinsäureäther bezeichneten Körper nach der Gleichung:

---

[1] Berichte 19. 2045.



Diese, dem Diacetbernsteinsäureester gewiss sehr ähnliche Verbindung reagirt genau wie letzterer mit concentrirter Schwefelsäure in der Art, dass unter Wasseraustritt ein Körper $C^{14}H^{20}O^5$ entsteht, welchem nun, folgt man der Fittig'schen Anschauung, die Constitution:



zukommt.

Die Untersuchung hat ergeben, dass die Annahme dieser Formel berechtigt erscheint. Sowohl der Aether selbst als auch die durch Verseifung daraus gebildete Säure vereinigen sich mit Phenylhydrazin, was auch nicht befremden kann, da diesen Körpern ein anderer Ring zu Grunde liegt als der Pyrotritarsäure.

Was nun endlich das von Paal erwähnte Verhalten der Pyrotritarsäure gegen Brom anbelangt, so habe ich mich diesbezüglich wohl zur Genüge im experimentellen Theile ausgesprochen.

Ich glaube nach allen diesen Ausführungen wohl mit Recht die Behauptung aufstellen zu dürfen, dass die von Fittig über die Constitution der Pyrotritarsäure ausgesprochenen Ansichten allen anderen gegenüber entschieden den Vorzug verdienen.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Rudolph Serda, bin geboren zu Wadern, Regierungs-Bezirk Trier, als der Sohn des verstorbenen Königl. Preussischen Steuer-Inspektors Ludwig Serda, am 29. April 1862. — Den ersten Unterricht genoss ich in Saarlouis in der Elementar- und darauf in der Höheren Bürgerschule, deren Classen ich bis incl. Ober-Tertia durchmachte. Nach dem Tode meines Vaters begab ich mich nach Metz, woselbst ich als Obertertianer in das dortige Lyceum, und zwar in die Real-Gymnasial-Abtheilung eintrat.

Als Oberprimaner verliess ich im Jahre 1882 Metz und liess mich in das Realgymnasium in Gebweiler aufnehmen, woselbst ich mir im selben Jahre das Reifezeugnis erwarb.

Da ich schon als Schüler mich sehr für Naturwissenschaften interessirte, beschloss ich, mich dem Studium derselben zu widmen. — Nach einem einsemestrigen Besuch der Universität München begab ich mich lediglich zur Absolvirung meiner Militärpflicht nach Freiburg i/B.

Nachdem ich meiner Dinstpflicht genügt, bezog ich im Sommersemester 1884 die Universität Strassburg, woselbst ich bis Ende Sommersemester 1888 immatriculirt war und mich vor Allem dem Studium der Chemie, Mineralogie und Physik hingab.

Seit dem 1. Oktober 1888 bekleide ich eine Hülfsassistentenstelle am hiesigen chemischen Universitätslaboratorium.

Während meiner Studienjahre genoss ich den Unterricht der Herren:

Prof. Dr. Baeyer, Prof. Dr. v. Jolly, Dr. O. Fischer in München; Prof. Dr. Hildebrand, Prof. Dr. Himstedt, Prof. Dr. Wiedersheim in Freiburg; Prof. Dr. Bücking, Prof. Dr. Fittig, Prof. Dr. Kohlrausch, Prof. Dr. Kundt, Prof. Dr. Rose, Prof. Dr. Zacharias, Dr. Stenger, Dr. Wolff, Dr. Wortmann in Strassburg.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle genannten Herren meinen Dank auszusprechen.